

one remaining passage.

The velocity of the oxidiser is 20-150 m/s. The process pressure is 0.1-12 MPa abs.

The oxidiser contains at least 90 % of pure oxygen.

The respective velocities are measured or calculated at the outlet of the respective concentric passages or channels into the gasification zone.

The moderator gas is steam, CO<sub>2</sub> or water, or a combination. This is passed through the (n+1) the passage.

The fuel passage is reserved for a fuel other than gaseous hydrocarbon-contg. fuels.

USE - The process is used to partially oxidise a gaseous hydrocarbon-contg. fuel, e.g. petroleum gas or natural gas. The synthesis gas produced can be utilised directly as a feedstock for prodn. of middle distillates, ammonia, hydrogen, methanol, or as a fuel gas, e.g. for heating the furnaces of a refinery, or for firing gas turbines to produce electricity and heat.

Dwg.0/0

Title Terms: SYNTHESIS; GAS; PRODUCE; PROCESS; OXIDATION; HYDROCARBON; CONTAIN; FUEL; MULTI; ORIFICE; BURNER

Derwent Class: H06; Q73

International Patent Class (Main): C01B-000/00; C01B-003/36; C07C-001/02

International Patent Class (Additional): F23D-000/00

File Segment: CPI; EngPI

1/5/4

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010571834 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1996-068787/199607

XRAM Acc No: C96-022375

XRXPX Acc No: N96-057844

Self sustaining hydrogen@ gas reformer - injects organic fuel and oxygen@ source into catalyst mass

Patent Assignee: JOHNSON MATTHEY PLC (JOHO )

Inventor: EDWARDS N; FROST J C; JONES A; PIGNON J F

Number of Countries: 021 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9600186	A1	19960104	WO 95GB1500	A	19950626	199607	B
AU 9527492	A	19960119	AU 9527492	A	19950626	199616	
EP 766643	A1	19970409	EP 95 922671	A	19950626	199719	
			WO 95GB1500	A	19950626		
AU 683760	B	19971120	AU 9527492	A	19950626	199804	
JP 10502047	W	19980224	WO 95GB1500	A	19950626	199818	
			JP 96502931	A	19950626		
US 5762658	A	19980609	WO 95GB1500	A	19950626	199830	
			US 96 776472	A	19961223		
EP 766643	B1	19981223	EP 95 922671	A	19950626	199904	
			WO 95GB1500	A	19950626		
DE 69506869	E	19990204	DE 606869	A	19950626	199911	
			EP 95 922671	A	19950626		
			WO 95GB1500	A	19950626		
ES 2126292	T3	19990316	EP 95 922671	A	19950626	199918	
CA 2193115	C	20030819	CA 2193115	A	19950626	200357	
			WO 95GB1500	A	19950626		

Priority Applications (No Type Date): GB 9412786 A 19940624

Cited Patents: DE 2220617; EP 217532; EP 262947

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9600186	A1	E	23 C01B-003/38	
Designated States (National): AU CA JP US				
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE				
AU 9527492	A		C01B-003/38	Based on patent WO 9600186
EP 766643	A1	E	C01B-003/38	Based on patent WO 9600186
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE				
AU 683760	B		C01B-003/38	Previous Publ. patent AU 9527492 Based on patent WO 9600186
JP 10502047	W	22	C01B-003/38	Based on patent WO 9600186
US 5762658	A		B01J-007/00	Based on patent WO 9600186
EP 766643	B1	E	C01B-003/38	Based on patent WO 9600186
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE				
DE 69506869	E		C01B-003/38	Based on patent EP 766643 Based on patent WO 9600186
ES 2126292	T3		C01B-003/38	Based on patent EP 766643
CA 2193115	C	E	C01B-003/38	Based on patent WO 9600186

Abstract (Basic): WO 9600186 A

Feedstock comprising organic fuel and an O<sub>2</sub> source is injected at high velocity into a catalyst mass contg. Cu and precious metal moieties using multipoint entry to cause a significant pressure drop and obtain a H<sub>2</sub> prod. A reactor for the prodn. has a feedstock inlet (5) with a restricted multipoint entry into the mass via a porous ceramic tube (7) and a prod. outlet (4).

USE - Self starting and sustaining H<sub>2</sub> generation usable in fuel cell powered vehicles (claimed).

ADVANTAGE - Continuous energy input is not needed. Pressure drop prevents prod. backflow and oxidn. of H<sub>2</sub> prod. Start-up is from ambient temp.

Dwg.1/2

Title Terms: SELF; SUSTAINED; HYDROGEN; GAS; REFORM; INJECTION; ORGANIC; FUEL; OXYGEN; SOURCE; CATALYST; MASS

Derwent Class: E36; L03; X16; X21

International Patent Class (Main): B01J-007/00; C01B-003/38

International Patent Class (Additional): B01J-023/72; C01B-004/00; C07C-001/02; C10L-003/00; H01M-008/04; H01M-008/06

File Segment: CPI; EPI

1/5/5

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010143034    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1995-044285/ 199507

XRAM Acc No: C95-020021

XRPX Acc No: N95-034900

Burner for gas turbine combustor operation - comprises housing including chamber with inlet for gas- air combustible mixt., upper outlet and porous filling having increasing pore size in gas flow direction

Patent Assignee: APPL & TECH ZENT ENERGIEVERFAHRENS UMWEL (TEEN-N); APPL & TECHNIKZENTRUM ENERGIEVERFAHRENS (TECH-N); DURST F (DURS-I); TRIMIS D (TRIM-I); APPL & TECHNIKZENTRUM ENERGIEVERFAHRENS (TEEN-N); GES VERW PORENBRENNER-TECH MBH (PORE-N)

Inventor: DIMACZEK G; DURST F; TRIMIS D

Number of Countries: 021 Number of Patents: 011



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift  
⑯ EP 0 766 643 B 1  
⑯ DE 695 06 869 T 2

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 01 B 3/38**  
B 01 J 23/72  
H 01 M 8/06

DE 695 06 869 T 2

⑯ Deutsches Aktenzeichen: 695 06 869.5  
⑯ PCT-Aktenzeichen: PCT/GB95/01500  
⑯ Europäisches Aktenzeichen: 95 922 671.3  
⑯ PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 96/00186  
⑯ PCT-Anmeldetag: 26. 6. 95  
⑯ Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 4. 1. 96  
⑯ Erstveröffentlichung durch das EPA: 9. 4. 97  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 23. 12. 98  
⑯ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 2. 6. 99

⑯ Unionspriorität:  
9412786 24. 06. 94 GB

⑯ Patentinhaber:  
Johnson Matthey plc, London, GB

⑯ Vertreter:  
Spott Weinmiller & Partner, 80336 München

⑯ Benannte Vertragstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, NL, PT,  
SE

⑯ Erfinder:  
EDWARDS, Neil, Tilehurst, Reading RG3 6BZ, GB;  
FROST, Jonathon Charles, Peppard Common,  
Henley on Thames RG9 5HY, GB; JONES,  
Ann-Marie, Birmingham B28 0DX, GB; PIGNON,  
John Frederick, Oxon OX9 6SN, GB

⑯ SELBSTUNTERHALTENDER WASSERSTOFFERZEUGER

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 06 869 T 2

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbesserungen in Reformern, insbesondere Verbesserungen in selbsterhaltenden Reformern, die bei Umgebungstemperatur angefahren werden. Der volumenspezifische Wasserstoffoutput dieser verbesserten Reformer ermöglicht eine Anwendung derselben in brennstoffzellengetriebenen Fahrzeugen.

Wir haben in der EP-A-0 217 532 einen selbstzündenden Teloxidationsreformer oder katalytischen Wasserstoffgenerator, der als "Hot-Spot"-Reaktor bekannt wurde, offenbart. Das grundlegende Konzept besteht darin, daß Methanol und Luft zusammen in einen ein gepacktes Bett aus Kupfer auf einem einen feuerfesten Träger aufweisenden Katalysator enthaltenden Reaktor eingespeist werden, wobei eine stromab gelegene Zone Platin- oder Palladiumkatalysator im Gemisch mit Kupferkatalysator enthält. Die stromab gelegene Zone gewährleistet eine Selbstzündung unter Erhöhung der Reaktortemperatur bis zu einem Punkt, an dem sich an dem Einspritzpunkt der Zufuhrmaterialien in das Katalysatorbett ein Hot-Spot bzw. eine Heißstelle bildet. Dieses Konzept wurde in der in der EP-A-0 262 947 beschriebenen Erfindung weiterentwickelt, die sich dieser Reaktorausgestaltung zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, jedoch unter Verwendung eines aus Platin und Chromoxid auf einem Träger bestehenden Katalysators bedient. Weitere Details finden sich in dem Artikel in "Platinum Metals Review", 1989, 33 (3), 118-127.

Wie in dem oben erwähnten Stand der Technik vorausgesagt, findet die Verwendung flüssiger Brennstoffe als Wasserstoffquellen für brennstoffzellengetriebene Fahrzeuge oder sogar statische Systeme merkliches Interesse. Das am besten etablierte Umwandlungssystem ist das Dampfreformieren. Hierbei handelt es sich jedoch um eine endotherme Reaktion, die einen kontinuierlichen Energieinput erfordert. Obwohl ein selbsterhaltenes Reformieren klarerweise ein interessantes Konzept darstellt, haben wir in weiteren Untersuchungen des Hot-Spot-Systems festgestellt, daß der oben beschriebene Reaktor keine maßstäbliche Vergrößerung erlaubte und es folglich einen Bedarf gab, einen alternativen und verbesserten Reaktor und/oder eine alternative und verbesserte Systemausgestaltung aufzufinden.

Die vorliegende Erfindung liefert einen selbstzündenden und selbsterhaltenden Wasserstofferzeugungsreaktor gemäß angefügtem Anspruch 1. Vorzugsweise ist der Einlaß in Form eines porösen keramischen Rohrs mit einem geschlossenen Ende ausgeformt, wobei jedoch andere Einlaßausgestaltungen in bestimmten Fällen Vorteile liefern können.

Die vorliegende Erfindung liefert ferner ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff gemäß beigefügtem Patentanspruch 7. Beispielsweise kann es sich bei dem Mehrstelleneinlaß um einen Einlaß mit vergrößelter Oberfläche aus einer porösen Keramik handeln.

Die in anfänglichen Tests verwendete poröse Keramik bestand aus einer im Handel erhältlichen Keramik einer Porengröße von 100 µm, die von Fairey, England, bezogen wurde. Dieses Material wird folglich empfohlen. Wir erwarten jedoch, daß alternative poröse Keramikmaterialien im wesentlichen ähnliche Ergebnisse liefern. Es scheint, daß poröse Metalleinlässe trotz ähnlicher Gasströmeigenschaften wie poröse Keramiken ungeeignet sind, da die Wärmeleitung die durchgeführten Reaktionen stört und sogar eine vorzeitige Zündung des Gemisches aus Methanol/Luft beispielsweise in dem Zuführrohr bedingen

kann. Es ist jedoch möglich, daß zukünftige Materialentwicklungen und/oder zukünftige Verbesserungen der Reaktorausgestaltung eine Verbundmetall/Keramik-Einlaßausgestaltung, die Vorteile zu liefern vermag, beispielsweise hinsichtlich Bauteilfestigkeit, gestatten können.

Bei dem organischen Brennstoff kann es sich um einen Kohlenwasserstoff oder ein Oxygenat entweder in Form einer flüssigen oder gasförmigen Phase handeln. Aus Einfachheitsgründen wird in der folgenden Beschreibung ein flüssiges Oxygenat, nämlich Methanol, genannt.

Im erfundungsgemäßen Verfahren bildet sich in dem Bereich, in dem die Ausgangsmaterialien in die Katalysatormasse eintreten, eine heiße Zone. Es wird angenommen, daß diese heiße Zone vorzugsweise eine Temperatur von 350-600°C aufweist. In dieser Zone wird Methanol teilweise unter Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> und etwas CO oxidiert. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Wasser gemeinsam mit Methanol eingespeist. Die Anwesenheit von Wasser besitzt mehrere günstige Auswirkungen:

- (i) Sie fördert die CO-Konvertierung, somit wird die Effizienz des Generators verbessert und die CO-Konzentration im Reformat von 2-8 auf 1-5 Vol.-% verringert und gleichzeitig die H<sub>2</sub>-Konzentration erhöht.
- (ii) Sie gestattet eine bessere thermische Steuerung im Katalysatorbett.
- (iii) Unter bestimmten Bedingungen kann das Wasser direkt mit Methanol durch Dampfreformieren unter Lieferung einer hohen H<sub>2</sub>-Ausbeute reagieren.

Das Wasser kann mit dem zugespeisten Methanol vorgemischt werden. Die Wasserkonzentration im wässrigen Gemisch sollte zwischen 1 und 40, vorzugsweise 10 und 30 Massen-% betragen.

Herkömmliche Wasserstoffgeneratoren, die lediglich oder vorwiegend von einem Dampfreformieren eines organischen Ausgangsmaterials abhängen, erfordern einen kontinuierlichen Energieinput während des Betriebs, um die endotherme Reaktionswärme bereitzustellen. Beispielsweise läuft in Fällen, in denen das organische Ausgangsmaterial Methanol ist, die folgende Reaktion ab:



Erfundungsgemäß wird eine selbsterhaltende Wasserstofferzeugung durch Katalysieren der exothermen Umwandlung des Ausgangsmaterials erreicht, so daß auf einen kontinuierlichen Energieinput verzichtet werden kann:



Wir haben festgestellt, daß Katalysatoren auf Kupferbasis für die letztere Reaktion sehr effektiv sind. Es ist jedoch notwendig, eine kleine Menge Edelmetallkatalysator zuzusetzen, um eine Selbstzündung zu gewährleisten und um die Katalysatorbetttemperatur auf ein Niveau anzuheben, bei dem die Teiloxidation selbsterhaltend wird. Wenn der Edelmetallkatalysator aus Pd/SiO<sub>2</sub> mit 3 Massen-% Palladium besteht, muß dieser Katalysator lediglich in Mengen von 5% der Gesamtmasse des Katalysatorbetts vorhanden sein, um eine Zündung von Raumtemperatur ab zu induzieren. Weitere Vorwärmverfahren können jedoch verwendet werden.

Obwohl wir uns nicht an irgendeine Theorie binden wollen, wird angenommen, daß es in der Ausgestaltung eines wirksamen, selbsterhaltenden Teioxidationsreformers verschiedene physikalische und

chemische Schlüsselmerkmale gibt. Die durch die poröse Keramik bedingte Strömungseinschränkung erzeugt einen Druckabfall, wodurch es in den als dünne Injektionspunkte wirkenden Porenöffnungen dazu kommt, daß die zugespeiste Flüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit in das Katalysatorbett einströmt. Anschließend müssen beide folgenden Bedingungen (a) und (b) im Katalysatorbett gelten, daß die Methanolumwandlung ausschließlich auf dem katalytischen Teiloxidationsweg abläuft:

(a) Die Ausgangsmaterialgeschwindigkeit muß die homogene Flammengeschwindigkeit übersteigen; und

(b) der Katalysator muß aktiv genug sein, daß die heterogene Reaktion innerhalb einer kurzen Verweilzeit abläuft.

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß das Wasserstoffprodukt eine Oxidation durchläuft, muß der Wasserstoff daran gehindert werden, abermals in eine Hochtemperaturregion einzutreten, in der Sauerstoff vorhanden ist. Um dies zu erreichen, muß der Druckabfall an der Keramik hoch genug sein, um ein Zurückfließen der Produkte zu verhindern. Wenn die poröse Keramik in Form eines Rohrs oder Zylinders vorliegt, sollte das Katalysatorbett konzentrisch angeordnet sein, um einen Radialstrom und somit eine minimale Weglänge durch das Bett hindurch zu gewährleisten.

Es ist wünschenswert, die CO-Menge im Produktgas, das der Brennstoffzelle zugespeist wird, zu verringern oder zu minimieren. Dies kann durch eine oder beide Maßnahmen aus Leiten des Produktgases über einen selektiven Oxidationskatalysator, der CO bevorzugt gegenüber Wasserstoff selektiv oxidiert, und Leiten des Produktgases über einen Niedertemperatur-CO-Konvertierungskatalysator erfolgen.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand der folgenden Beispiele und unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen, die schematische Querschnitte erfindungsgemäßer Reaktoren darstellen, veranschaulicht.

#### Beispiel 1

Durch Zugeben von Kupfer(II)-ethanoat (71 g) zu wässrigem Ammoniak, der durch Zugeben von destilliertem Wasser ( $3150 \text{ cm}^3$ ) zu einer konzentrierten Lösung (0,880) aus Ammoniak ( $350 \text{ cm}^3$ ) hergestellt worden war, wurde ein Katalysatorgemisch hergestellt. Diese ammoniakalische Kupferlösung wurde zu Silicakügelchen (Shell S980B, 750 g) in einem Rotationsmischer zugegeben, der 1 h in Betrieb genommen wurde, um ein gründliches Vermischen zu gewährleisten. Die Silicakügelchen wurden anschließend isoliert und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, bevor sie getrocknet ( $110^\circ\text{C}$ , 16 h) und calciniert ( $450^\circ\text{C}$ , 2 h) wurden. Eine Elementaranalyse zeigte, daß die erhaltene Kupferbeladung auf den Silicakügelchen 1,9 Massen-% betrug. Vor Beladung eines Wasserstoffgenerators mit diesen Kügelchen wurde der Katalysator durch Reduktion ( $400^\circ\text{C}$ , 2 h, 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) aktiviert.

Ein schematisches Diagramm des Wasserstoffgenerators ist in Fig. 1 dargestellt. Das Reaktorgehäuse bestand aus einem nichtrostenden Zylinder (Höhe 17 cm, Durchmesser 9 cm) 1 mit einer Haupteinlaßöffnung 2 und einer Auslaßöffnung 3, die mit einem Auslaßrohr 4 verbunden war. Eingepaßt in die Öffnung 2 war ein Ausgangsmaterialeinlaßrohr 5 mit einem Flansch 6. Eingepaßt und abgedichtet mit dem nichtrostenden Flansch 6 befand sich ein poröses Keramikrohr 7, das mit Hilfe einer Preßleiste 8 aus

nichtrostendem Stahl unter Druck gehalten und abgedichtet war. Das Ausgangsmaterialeinlaßrohr 5 besaß eine L-förmige Sammelleitung 9, in die eine Luftzuleitung 10 und eine Zuspeisungszuleitung für das flüssige Beschickungsmaterial 11 hineinmündete. Die Leitung 11 für das flüssige Beschickungsmaterial war zur Herbeiführung eines Wärmeaustausches um das Einlaßrohr 5 herum gewickelt, bevor sie mittig nach unten bezüglich des porösen Keramikrohrs 7 endete. In dieser Ausführungsform trat eine weitere Luftzuleitung 12 in den Reaktor 1 ein und war um die Reaktorwand herum gewickelt, um die Luft vor Eintritt in die Sammelleitung 9 vorzuheizen. In dieser Konfiguration trat die Flüssigkeit radial aus dem porösen Keramikrohr aus, folgte jedoch anschließend einem axialen Pfad durch den Großteil des Katalysatorbetts. Das Katalysatorbettvolumen betrug  $850 \text{ cm}^3$ .

Ein 85 Massen-% Methanol in Wasser enthaltendes Gemisch wurde durch das poröse Keramikrohr (Abmessungen: Durchmesser 3 cm, Länge 4 cm, Poredurchmesser 100  $\mu\text{m}$ ) in das Katalysatorbett in einer Rate von  $5,2 \text{ cm}^3/\text{min}$  injiziert. Der Ausgangsstrom wurde abgekühlt, um jegliche kondensierbaren Komponenten zu entfernen, worauf das trockene Gas bezüglich  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  analysiert wurde.

Die Bettemperatur wurde durch Einwirkenlassen einer externen Heizquelle erhöht, bis die Reaktion einsetzte. Dies geschah bei ca.  $150^\circ\text{C}$ . Das externe Erwärmen wurde anschließend abgeschaltet. Die Zusammensetzung des Ausgangsstroms wurde als Funktion der vergangenen Zeit nach Einsetzen der Reaktion aufgezeichnet (Tabelle 1).

Ein stationärer Zustand wurde nach einem etwa 20-minütigen Betrieb erreicht, wenn sich die Wasserstoffausbeute bei  $245 \text{ l/h}$  einstellte. Wenn das Katalysatorvolumen in Betracht gezogen wurde, betrug die spezifische Wasserstoffausbeute in stationärem Zustand  $290 \text{ l pro h pro l Katalysator}$ . In dieser Stufe stabilisierte sich die Maximaltemperatur im Katalysatorbett (in unmittelbarer Nähe des keramischen Rohrs) bei ca.  $600^\circ\text{C}$ , während die Temperatur im Inneren des Rohrs bei Temperaturen  $<100^\circ\text{C}$  blieb. Des Weiteren war die Generatoreffizienz nahe 100% (d.h. jedes umgewandelte Methanolmolekül lieferte zwei Wasserstoffmoleküle). Wenn das Wasser aus dem Ausgangsmaterialbeschickungsgut ausgeschlossen wurde, nahm die Effizienz auf 92% ab.

#### Tabelle 1

Output eines Axialwasserstoffgenerators mit einem 4 cm langen keramischen Injektor und einem Katalysatorbett von  $850 \text{ cm}^3$ ; Zusammensetzung des Reformats und Wasserstoffausbeute

## Verstrichene Zeit

	2 min	15 min	25 min	30 min
H <sub>2</sub> (%)	30	31	39	39
CO (%)	3	2	2	1,8
CO <sub>2</sub> (%)	>20	>20	18	19
O <sub>2</sub> (%)	0	0	0	0
N <sub>2</sub> (%)	37	37	39	39
H <sub>2</sub> -Ausbeute (l/h)	180	195	245	246

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Vorgehen wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß ein langer keramischer Injektor (Abmessungen: Durchmesser 3 cm, Länge 6 cm) verwendet wurde und die Ausgangsmaterialbeschickungsraten erhöht wurden (85% Methanol/Wasser 7,6 cm<sup>3</sup>/min; Luft 9000 cm<sup>3</sup>/min). Nach Einsetzen der Reaktion erreichte der Generator einen stationären Zustand nach einer Betriebsdauer von etwa 15 min (Tabelle 2). In diesem Fall betrug der spezifische Wasserstoffoutput im stationären Zustand 420 l pro h pro l Katalysator.

Tabelle 2

Output eines Axialwasserstoffgenerators mit einem 6 cm langen keramischen Injektor und einem Katalysatortbett von 850 cm<sup>3</sup>; Zusammensetzung des Reformats und Wasserstoffausbeute

## Verstrichene Zeit

	10 min	15 min	25 min	30 min	40 min
H <sub>2</sub> (%)	32	35	36	36	36
CO (%)	4	4	4	4,5	5
CO <sub>2</sub> (%)	16	16	16	16	16
O <sub>2</sub> (%)	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub> (%)	36	36	37	37	37
H <sub>2</sub> -Ausbeute (l/h)	307	358	355	351	362

Beispiel 3

Der in Fig. 1 dargestellte Wasserstoffgenerator wurde gemäß der Darstellung in Fig. 2 modifiziert, um einen Radialstrom durch ein kleineres Katalysatorbett ( $120 \text{ cm}^3$ ) zu gewährleisten. Wie Fig. 2 zeigt, besaß das Katalysatorbett 21 dieselbe Länge (6 cm) wie das poröse Keramikrohr 22. Das Bett war von einem Kupfermetz 23 eingehüllt, das ein radiales Entweichen der Produkte gestattete. Der Axialfluß durch das Bett wurde durch die Anwesenheit zweier undurchlässiger keramischer Verschlußstücke 24 und 25 verhindert.

Der Katalysator wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt und aktiviert. Reines Methanol wurde zusammen mit Luft ( $2500 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) durch das poröse keramische Rohr in einer Rate von  $3,6 \text{ cm}^3/\text{min}$  in das Katalysatorbett injiziert. Eine externe Heizquelle wurde einwirken gelassen, lediglich jedoch, bis die Reaktion einsetzte. Nach dem Einsetzen der Reaktion wurde rasch (innerhalb von 3 min) ein stationärer Zustand erreicht. In diesem stationären Zustand betrug der spezifische Wasserstoffoutput  $690 \text{ l pro h pro 1 Katalysator}$  (Tabelle 3). Durch Erhöhen der Luftzuspeisrate (auf  $4000 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) wurde die Wasserstoffausbeute auf maximal  $93 \text{ l/h}$  erhöht. Dies entsprach einem spezifischen Output von  $775 \text{ l pro h pro 1 Reaktor}$ .

Tabelle 3

Output eines radialen Wasserstoffgenerators mit einem 6 cm langen keramischen Injektor und einem Katalysatorbett von  $120 \text{ cm}^3$ ; Zusammensetzung des Reformat und Wasserstoffausbeute

Verstrichene Zeit

	3 min	25 min	45 min	60 min
H <sub>2</sub> (%)	32,5	32	33	32
CO (%)	5	5,5	4	3,5
CO <sub>2</sub> (%)	16	15,5	16,5	16,5
O <sub>2</sub> (%)	0	0	0	0
N <sub>2</sub> (%)	43	43	42	42
H <sub>2</sub> -Ausbeute (l/h)	86	80	84	81

Beispiel 4

Durch Zugeben von Kupfer(II)-ethanoat (82,4 g) zu einer konzentrierten Lösung (0,880) aus Ammoniak ( $320 \text{ cm}^3$ ) wurde ein 5%iger Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (nominale Massenzusammensetzung) hergestellt. Die erhaltene Lösung wurde langsam zu Aluminiumoxidextrudat (Norton 6173; 500 g) in einem Rotationsmischer zugegeben. Das Extrudat wurde anschließend unter Stickstoff unter Verwendung eines

Wasserbads erwärmt, bis die einzelnen Pellets ihre Farbe veränderten (von tiefblau nach fahlblau). Dies deutet darauf hin, daß der meiste Ammoniak entfernt worden war. Die Pellets wurden anschließend getrocknet (110°C; 16 h), calciniert (400°C; 2 h) und aktiviert (400°C; 2 h; 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

Dieselben Herstellungsstufen wurden auch durchgeführt, um eine kleinere Mischung aus 5%igem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator herzustellen, wobei von Palladium(II)-ethanoat (2,64 g) und Aluminium-oxidextrudat (die obige Quelle; 23,75 g) ausgegangen wurde.

Die Katalysatoren in Form von 5%igem Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 5%igem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden miteinander in einem Massenverhältnis von 19:1 gemischt. Das erhaltene Katalysatorgemisch wurde in Form eines dünnen Radialbetts (Höhe 2,5 mm) gepackt, das konzentrisch um ein poröses keramisches Rohr (11,4 cm lang, 3 cm Durchmesser) angeordnet war und durch ein Kupfernetz (11,4 cm lang, 3,5 cm Durchmesser) an diesem Ort gehalten wurde. Das Volumen des in dem radialen Bett verwendeten Katalysatorgemisches betrug lediglich 55 cm<sup>3</sup>.

Ein zerstäubtes flüssiges Beschickungsmaterial, das 85 Massen-% Methanol in Wasser enthielt, wurde zusammen mit Luft (3000 cm<sup>3</sup>/min) in einer Rate von 3,1 cm<sup>3</sup>/min durch das poröse keramische Rohr in das kalte (20°C) Bett aus Katalysatorgemisch injiziert. Die Bettemperatur begann sich augenblicklich zu erhöhen. Innerhalb einer Minute näherte sie sich dem Maximum des stationären Zustands (500°C). Im stationären Zustand betrug die mittlere Wasserstoffausbeute 175 l/h (Tabelle 4). Dies entsprach einem spezifischen Wasserstoffoutput von 3200 l pro h pro l Katalysator. Das radiale Katalysatortbett und das darin enthaltene poröse keramische Rohr konnten in einem 150 cm<sup>3</sup> fassenden Kanister enthalten sein. Bei Inbetrachtziehen des Kanistervolumens betrug der reaktorspezifische Wasserstoffoutput 1150 l pro h pro l Reaktor.

Tabelle 4

Output eines Radialwasserstoffgenerators mit einem 11,4 cm langen keramischen Injektor und einem Katalysatortbett von 55 cm<sup>3</sup> im stationären Zustand bei Betrieb bei einer 100%igen Methanolumwandlung; Zusammensetzung des Reformats und Wasserstoffausbeute

Verstrichene Zeit

	165 min	190 min	215 min	260 min	290 min	315 min
H <sub>2</sub> (%)	41,7	43,5	41,7	40,4	40,6	40,4
CO (%)	2,9	3,1	3,1	3,1	3,2	3,3
CO <sub>2</sub> (%)	19,5	19,7	19,7	18,3	18,1	18,3
O <sub>2</sub> (%)	0	0	0	0	0	0
N <sub>2</sub> (%)	35,3	31,6	33,9	36	35,1	35,6
H <sub>2</sub> -Ausbeute (l/h)	174	182	187	165	170	164

Wenn die Ausgangsmaterialstöchiometrie auf ein methanolreiches Beschickungsmaterial hin (85% Methanol/Wasser;  $3,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; Luft:  $2500 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) geändert wurde, stieg die mittlere Wasserstoffausbeute im stationären Zustand auf  $200 \text{ l/h}$  an (Tabelle 5). Gleichzeitig fiel die Bettemperatur auf  $370^\circ\text{C}$  ab und die Methanolumwandlung sank von 100% auf 70%. Die Wasserstoffkonzentration im Produktstrom war jedoch höher als erwartet (auf der Basis des gesamten umgewandelten Methanols, das eine Teiloxidation durchläuft). Dies deutet darauf hin, daß ein Teil des Wasserstoffs durch Dampfreformieren erzeugt wurde.

Unter den methanolreichen Bedingungen betrug der spezifische Wasserstoffoutput  $3600 \text{ l}$  pro  $\text{h}$  pro  $1 \text{ Katalysator}$  oder  $1300 \text{ l}$  pro  $\text{h}$  pro  $1 \text{ Reaktor}$ , wenn das Kanistervolumen in Betracht gezogen wurde.

Tabelle 5

Output eines Radialwasserstoffgenerators mit einem  $11,4 \text{ cm}$  langen keramischen Injektor und einem Katalysatorbett von  $55 \text{ cm}^3$  im stationären Zustand bei Betrieb bei einer 70%igen Methanolumwandlung; Zusammensetzung des Reformats und Wasserstoffausbeute

**Verstrichene Zeit**

	65 min	225 min	315 min	410 min	560 min	1050 min
$\text{H}_2$ (%)	48,1	47,0	45,9	46,9	47,0	46,8
CO (%)	2,3	2,4	2,8	2,7	2,6	2,8
$\text{CO}_2$ (%)	19,6	18,3	19,2	19,5	19,2	18,2
$\text{O}_2$ (%)	0	0	0	0	0	0
$\text{N}_2$ (%)	27	28	29,7	28	27,2	27,3
$\text{H}_2$ -Ausbeute (l/h)	192	175	206	219	200	198

Vergleichsbeispiel 1

In einem mit einem Einzelpunktinjektor (gemäß Beschreibung in der EP-A-0 217 532 von J.W. Jenkins) ausgestatteten Reaktor wurde ein gemäß Beispiel 1 hergestellter und aktivierter Kupfer/Siliciumdioxid-Katalysator getestet. Unter Verwendung der in Beispiel 1 und Beispiel 2 beschriebenen Verhältnisse von Methanol/Wasser/Luft konnten Wasserstoffausbeuten erzeugt werden, die unter  $10 \text{ l/h}$  lagen. Um höhere Ausbeuten (bis zu maximal  $15 \text{ l/h}$ ) zu erzeugen, mußte jedoch eine kontinuierliche externe Heizquelle (250 W) appliziert werden.

Patentansprüche

1. Selbsterhaltender Wasserstoffgeneratorreaktor für ein Beschickungsmaterial, das einen organischen Brennstoff in Form eines flüssigen Sprühnebels, Dampfes oder Gases und eine Sauerstoffquelle enthält, wobei der Reaktor eine permeable Katalysatormasse umfaßt und des weiteren einen Einlaß für das Beschickungsmaterial besitzt, der ein poröses Material umfaßt, das mit porösen Öffnungen ausgestattet ist, die als Injektionspunkte dienen, durch die das Beschickungsmaterial mit hoher Geschwindigkeit in das Bett injiziert wird und für eine Beschickungsmaterialfluidumexpansion und einen merklichen Druckabfall sorgen, der zumindestens ausreicht, ein Zurückfließen des Beschickungsmaterials oder der Produkte zu verhindern.
2. Reaktor nach Anspruch 1, wobei der Einlaß eine erweiterte Fläche aus poröser Keramik umfaßt, wobei sich der größte Teil der externen Oberfläche in Kontakt mit dem Katalysatorbett befindet.
3. Reaktor nach Anspruch 2, wobei die poröse Keramik in Form eines Rohrs vorliegt, wobei ein radiales Katalysatorbett konzentrisch um das Rohr herum angeordnet ist.
4. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator auf einem Träger befindliches Kupfer enthält.
5. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der Maßnahmen zur Herbeiführung eines Vorerwärmens umfaßt.
6. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, der einen Katalysator umfaßt, der ein Anfahren von Umgebungstemperatur ab gewährleistet.
7. Verfahren für eine selbststartende, selbsterhaltende Produktion von Wasserstoff aus einem Beschickungsmaterial durch Leiten eines Brennstoffs und einer Sauerstoffquelle über eine Katalysatormasse, die Kupfer und Edelmetallkomponenten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschickungsmaterial durch ein poröses Material unter Herbeiführung eines signifikanten Druckabfalls bei Hochgeschwindigkeitsinjektion des Beschickungsmaterials in die Katalysatormasse eintritt und ein Zurückfließen des Beschickungsmaterials und der Produkte verhindert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei eine heiße Zone in der Katalysatormasse nahe des Injektionsprodukts vorhanden ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die heiße Zone eine Temperatur von etwa 150-600°C aufweist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei Wasser gleichzeitig mit dem Beschickungsmaterial in die Katalysatormasse injiziert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das zugesetzte Wasser mit einer gewissen Menge Methanol unter Bildung von Wasserstoff reagiert.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei die CO-Konzentration des Produktgases durch Leiten des Produktgases über einen Niedrigtemperatur-CO-Konvertierungskatalysator reduziert wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei die CO-Konzentration des Produktgases durch Leiten des Produktgases zusammen mit einer zugsetzten Sauerstoffquelle über einen Katalysator, der selektiv bevorzugt CO gegenüber Wasserstoff oxidiert, reduziert wird.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 11, wobei die CO-Konzentration des Produktgases durch Leiten des Produktgases über einen Niedertemperatur-CO-Konvertierungskatalysator und einen nachgeschalteten selektiven Oxidationskatalysator reduziert wird.

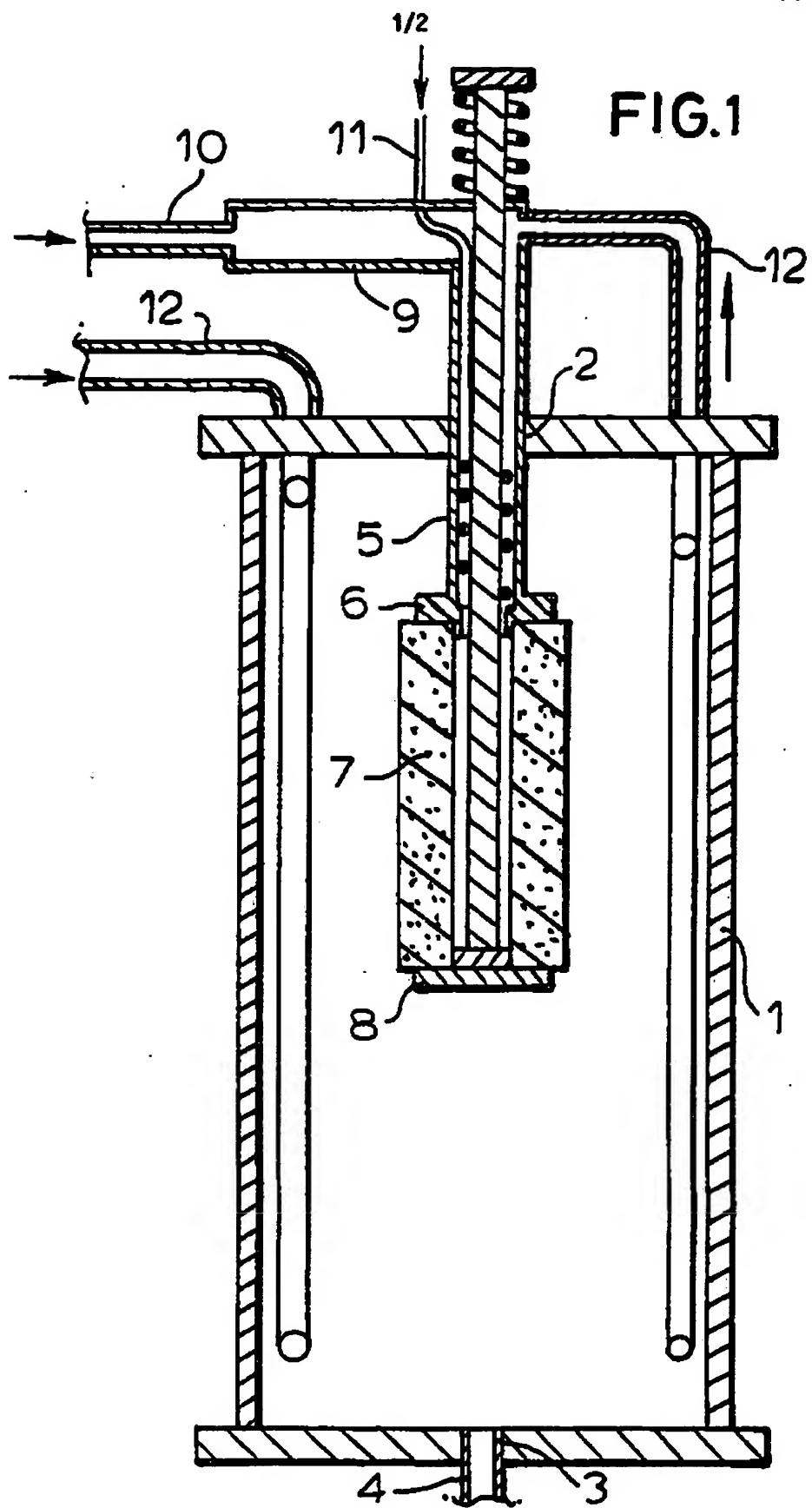
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, wobei der Brennstoff Methanol ist.

16. Brennstoffzellsystem, das einen Wasserstoffgeneratorreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

17. System nach Anspruch 16 in Form eines Wasserstoffgenerators nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und einer Brennstoffzelle, die Elektrizität für die Verwendung in Automobilen liefert.

15.01.99

0 766 643



15.01.99

0 766 643

2/2

FIG.2

